

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122932

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C08F265/06

C08J 5/18

C08L 33/08

C08L101/00

(21)Application number : 11-301959

(22)Date of filing : 25.10.1999

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(72)Inventor : KURIBAYASHI RYOTARO

KATO YUICHI

YAMASHITA TAKASHI

TERADA KAZUTOSHI

NARUSE TATSUYA

HOSHIBA TAKAO

(54) POLYMER PARTICLE OF MULTILAYERED STRUCTURE AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain new polymer particles of a multilayered structure capable of providing a molded product having excellent elastic recovery properties, moderate flexibility and good mechanical properties in a well-balanced state.

SOLUTION: (1) The polymer particles have (I) a rubber component layer in the innermost part, (II) a rubber component layer on the adjacent part thereof and (III) a thermoplastic resin component layer in the outermost part. (2) The layers (I) and (II) are respectively formed by the copolymerization of a monomer mixture (i) and a monomer mixture (ii) comprising 50-95 wt.% of an acrylic ester, 49.99-0 wt.% of other monofunctional monomers and 0.01-10 wt.% of a polyfunctional monomer. (3) The content (wt.%) of the acrylic ester in the monomer mixture (i) is lower than that (wt.%) of the acrylic ester in the monomer mixture (ii). (4) The layer (III) is formed by the copolymerization of (iii) a monomer mixture comprising 40-99 wt.% of a methacrylic ester and 60-1 wt.% of other monomers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-122932

(P 2 0 0 1 - 1 2 2 9 3 2 A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F265/06		C08F265/06	4F071
C08J 5/18	CEY	C08J 5/18	4J002
C08L 33/08		C08L 33/08	4J026
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全10頁)

(21) 出願番号	特願平11-301959	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成11年10月25日 (1999.10.25)	(72) 発明者	栗林 亮太郎 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	加藤 雄一 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	山下 隆 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層構造重合体粒子及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた弾性回復性、適度な柔軟性及び良好な機械的物性をバランスよく兼ね備えた成形品を与えることが可能な新規な多層構造重合体粒子を提供する。

【解決手段】 (1) 最内部にゴム成分層 (I)、その隣接部にゴム成分層 (I I)、最外部に熱可塑性樹脂成分層 (I I I) を有する。(2) 層 (I) 及び (I I) は、アクリル酸エステル 50～95重量%、他の単官能性単量体 49.99～0重量%、及び多官能性単量体 0.01～10重量%からなる単量体混合物 (i) 及び (i i) の共重合によって形成される。(3) 単量体混合物 (i) におけるアクリル酸エステルの含有率 (重量%) は、単量体混合物 (i i) におけるアクリル酸エステルの含有率 (重量%) より低い。(4) 層 (I I I) は、メタクリル酸エステル 40～99重量%及び他の単量体 60～1重量%からなる単量体混合物 (i i i) の共重合によって形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 最内部にゴム成分層(I)を有し、該最内部の隣接部にゴム成分層(II)を有し、かつ最外部に熱可塑性樹脂成分層(III)を有する、少なくとも3つの重合体層からなる多層構造重合体粒子であって;

(2) ゴム成分層(I)及び(II)は、それぞれ、アクリル酸エステル50~95重量%、該アクリル酸エステルと共重合可能な他の単官能性単量体49.99~0重量%、及び多官能性単量体0.01~10重量%からなる単量体混合物(i)及び(ii)の共重合によって形成される重合体層であり;

(3) 単量体混合物(i)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)は、単量体混合物(ii)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)より低く;

(4) 熱可塑性樹脂成分層(III)は、メタクリル酸エステル40~99重量%及び該メタクリル酸エステルと共重合可能な他の単量体60~1重量%からなる単量体混合物(iii)の共重合によって形成される重合体層であり;

(5) 熱可塑性樹脂成分層(III)を構成する重合体について、GPC法で測定された数平均分子量は30,000以下であり;

(6) ゴム成分層(I)及び(II)の重量の和と熱可塑性樹脂成分層(III)の重量との比は、 $\{(I) + (II)\} / (III)$ において、 $30/70 \sim 90/10$ の範囲内であり;

(7) ゴム成分層(I)の重量とゴム成分層(II)の重量との比は、 $(I) / (II)$ において、 $5/95 \sim 95/5$ の範囲内であり;かつ、

(8) 平均粒子径は150nm以下である;ことを特徴とする多層構造重合体粒子。

【請求項2】 ゴム成分層(I)、ゴム成分層(II)及び熱可塑性樹脂成分層(III)の重量の和が多層構造重合体粒子全体の重量に対して80%以上である請求項1記載の多層構造重合体粒子。

【請求項3】 ゴム成分層(I)及び(II)をそれぞれ形成させるためのアクリル酸エステルがアクリル酸n-ブチルである請求項1又は2に記載の多層構造重合体粒子。

【請求項4】 請求項1、2又は3に記載の多層構造重合体粒子からなる成形用材料。

【請求項5】 請求項1、2又は3に記載の多層構造重合体粒子からなるフィルム又はシート。

【請求項6】 請求項1、2又は3に記載の多層構造重合体粒子と合成樹脂からなる樹脂組成物。

【請求項7】 請求項6に記載の樹脂組成物からなる成形用材料。

【請求項8】 請求項6に記載の樹脂組成物からなるフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層構造重合体粒子に関し、さらには該多層構造重合体粒子の用途に関するものである。さらに詳細には、本発明は、少なくとも2つのゴム成分層及び少なくとも1つの熱可塑性樹脂層を含有する特定の多層構造重合体粒子であって、優れた弾性回復性(低永久ひずみ特性)、適度な柔軟性及び良好な他の機械的物性をバランスよく具備するという特異な性能を発現させることが可能な新規な多層構造重合体粒子、並びに該多層構造重合体粒子からなる成形用材料及び成形品に関する。本発明は、さらに、該多層構造重合体粒子と合成樹脂からなる樹脂組成物、該樹脂組成物からなる成形用材料及び成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 多層構造重合体粒子は、コア-シェル(core-shell)型重合体とも称され、内部にゴム成分からなる層を含有し、最外部に熱可塑性樹脂成分からなる層を含有する構造を有しており、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂の改質などに用いられている。中でも靱性付与の改質剤として有用であることが知られている。多層構造重合体粒子においては、他の熱可塑性樹脂との溶融混練性を良好なものとする目的から、該多層構造重合体粒子の最外層を構成する熱可塑性樹脂成分の数平均分子量は通常35,000~50,000程度に制御されており、その分子量制御のため、該最外層を形成させるための重合反応工程においては、アルキルメルカプタン等の分子量調節剤を全く使用しないか、使用する場合であっても、その使用量を単量体に対して0.3重量%以下の少割合に止めるのが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、多層構造重合体粒子、又はそれと合成樹脂との樹脂組成物からなる成形品は、弾性回復性(すなわち、低永久ひずみ特性)、柔軟性及びその他の機械的物性についてみると、多くの場合、いずれかの性能が不足しており、その改良が望まれている。

【0004】 本発明の課題は、そのもの自体、又はそれと合成樹脂との樹脂組成物を成形品とした場合、優れた弾性回復性(低永久ひずみ特性)、適度な柔軟性(硬すぎずかつ柔らかすぎない)及び良好なその他の機械的物性をバランスよく兼ね備えた成形品を与えることが可能な新規な多層構造重合体粒子を提供することにある。本発明の他の課題は、該新規な多層構造重合体粒子の成形用途を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、該新規な多層構造重合体粒子を用いた樹脂組成物、及び該樹脂組成物の成形用途を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らの一部は、弾

性回復性（低永久ひずみ特性）に優れた成形品を与えることが可能な多層構造重合体粒子を提供するために種々の検討を行った結果、多層構造重合体粒子の最外層を構成する熱可塑性樹脂成分の分子量、及び該粒子の平均粒子径を特定の組成範囲に制御した、少なくとも2層からなる多層構造重合体粒子を提供することにより、弾性回復性（低永久ひずみ特性）に優れた成形品が得られることを見だし、先に特許出願を行った（特願平10-116024号）。本発明者等は、さらに鋭意検討を進めた結果、該粒子の層構造を特定の条件内に制御した場合、優れた弾性回復性（低永久ひずみ特性）、適度な柔軟性及び良好なその他の機械的物性をバランスよく兼ね備えた成形品を与えることが可能な多層構造重合体粒子が提供されることを見だし、さらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

【0006】本発明によれば、上記の課題の1つは、

【0007】（1）最内部にゴム成分層（I）を有し、該最内部の隣接部にゴム成分層（II）を有し、かつ最外部に熱可塑性樹脂成分層（III）を有する、少なくとも3つの重合体層からなる多層構造重合体粒子であって；

【0008】（2）ゴム成分層（I）及び（II）は、それぞれ、アクリル酸エステル50～95重量%、該アクリル酸エステルと共重合可能な他の単官能性単量体49.99～0重量%、及び多官能性単量体0.01～10重量%からなる単量体混合物（i）及び（ii）の共重合によって形成される重合体層であり；

【0009】（3）単量体混合物（i）におけるアクリル酸エステルの含有率（重量%）は、単量体混合物（ii）におけるアクリル酸エステルの含有率（重量%）より低く；

【0010】（4）熱可塑性樹脂成分層（III）は、メタクリル酸エステル40～99重量%及び該メタクリル酸エステルと共重合可能な他の単量体60～1重量%からなる単量体混合物（iii）の共重合によって形成される重合体層であり；

【0011】（5）熱可塑性樹脂成分層（III）を構成する重合体について、GPC法で測定された数平均分子量は30,000以下であり；

【0012】（6）ゴム成分層（I）及び（II）の重量の和と熱可塑性樹脂成分層（III）の重量との比は、 $\{(I) + (II)\} / (III)$ において、 $30/70 \sim 90/10$ の範囲内であり；

【0013】（7）ゴム成分層（I）の重量とゴム成分層（II）の重量との比は、 $(I) / (II)$ において、 $5/95 \sim 95/5$ の範囲内であり；かつ、

【0014】（8）平均粒子径は150nm以下である；

【0015】ことを特徴とする多層構造重合体粒子を提供することによって解決される。

【0016】本発明によれば、上記課題の1つは、上記の多層構造重合体粒子からなる成形用材料；及び上記の多層構造重合体粒子からなるフィルム又はシートをそれぞれ提供することによって解決される。

【0017】本発明によれば、上記課題の1つは、上記の多層構造重合体粒子と合成樹脂からなる樹脂組成物を提供することによって解決される。

【0018】また、本発明によれば、上記課題の1つは、上記の樹脂組成物からなる成形用材料；及び上記の樹脂組成物からなるフィルム又はシートをそれぞれ提供することによって解決される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0020】本発明の多層構造重合体粒子は、3つ以上の重合体層から構成され、最内部にゴム成分層（I）を有し、該最内部の外部表面を覆う状態で位置する隣接部にゴム成分層（II）を有し、かつ最外部に熱可塑性樹脂成分層（III）を有する。

【0021】本発明の多層構造重合体粒子における層（I）は、アクリル酸エステル50～95重量%、該アクリル酸エステルと共重合可能な他の単官能性単量体49.99～0重量%、及び多官能性単量体0.01～10重量%からなる単量体混合物（i）の共重合によって形成されるゴム弾性を有する重合体層である。また、層（II）は、アクリル酸エステル50～95重量%、該アクリル酸エステルと共重合可能な他の単官能性単量体49.99～0重量%、及び多官能性単量体0.01～10重量%からなる単量体混合物（ii）の共重合によって形成されるゴム弾性を有する重合体層である。

【0022】層（I）及び層（II）を形成するために用いられるアクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニル等のアクリル酸とフェノール類のエステル；アクリル酸ベンジル等のアクリル酸と芳香族アルコール類とのエステル等が挙げられる。これらのアクリル酸エステルの中でも、アクリル酸n-ブチルが好ましい。アクリル酸エステルは、層（I）及び層（II）をそれぞれ形成するために用いられる単量体混合物（i）及び（ii）に対して50～95重量%の範囲内において、単独で又は2種以上混合して用いられる。アクリル酸エステルの量が50重量%より少ないと多層構造重合体粒子のゴム弾性率が低下することになり、また、95重量%を越えると、多層構造重合体粒子

単独、又はそれと合成樹脂との樹脂組成物を成形して得た成形品における機械的物性が不十分となる場合がある。

【0023】層(I)及び層(II)をそれぞれ形成するために用いられる多官能性単量体は、分子内に炭素-炭素二重結合を2個以上有する単量体であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸とアリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール、又はエチレングリコール、ブタンジオール等のグリコールとのエステル；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸と前記の不飽和アルコールとのエステル等が包含され、具体的には、アクリル酸アリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、二(メタ)アクリル酸エチレン、二(メタ)アクリル酸テトラメチレン、二(メタ)アクリル酸ヘキサメチレン等が挙げられる。これらの多官能性単量体の中でも、メタクリル酸アリルが特に好ましい。なお、前記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の総称を意味する。多官能性単量体は、層(I)及び層(II)をそれぞれ形成するために用いられる単量体混合物(i)及び(ii)に対して0.01~10重量%の範囲内において、単独で又は2種以上混合して用いられる。多官能性単量体の量が10重量%より多いと多層構造重合体粒子がゴム弾性を示さなくなり弾性回復性が不十分となるので好ましくない、また、0.01重量%より少ないと層(I)及び層(II)が所定の層構造を形成できなくなるので好ましくない。

【0024】層(I)及び層(II)をそれぞれ形成させるためには、アクリル酸エステル及び多官能性単量体以外に、アクリル酸エステルと共重合可能な他の単官能性単量体を併用することができる。該他の単官能性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル等のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニル等のメタクリル酸とフェノール類のエステル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸と芳香族アルコールとのエステルなどのメタクリル酸エステルが代表的であるが、他にも、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチ

レン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；ブタジエン、イソブレン、2,3-ペンタジエン、2-メチル-3-エチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘブタジエン、3-メチル-1,3-ヘブタジエン、1,3-オクタジエン、シクロペンタジエン、クロロブレン、ミルセン等の共役ジエン系単量体等が挙げられる。これらの単量体は、必要に応じて、層(I)及び層(II)をそれぞれ形成するために用いられる単量体混合物(i)及び(ii)に対して49.99重量%以下の割合において、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。上記の他の単官能性単量体の割合が49.99重量%を超える場合は、多層構造重合体粒子の耐候性が不十分となる。

【0025】多層構造重合体粒子単独、又はそれと合成樹脂との樹脂組成物を成形して得た成形品において、優れた弾性回復性を良好な柔軟性及び良好な機械的物性と両立させるには、本発明の多層構造重合体粒子の層(I)及び層(II)について、単量体混合物(i)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)が、単量体混合物(ii)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)より低いことが重要である。単量体混合物(i)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)が、単量体混合物(ii)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)以上である場合、成形品において、優れた弾性回復性を適度な柔軟性及び良好な機械的物性と両立させることが一般に困難となる。本発明の効果をより顕著なものとする目的においては、単量体混合物(i)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)と単量体混合物(ii)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)との差[(ii)(単位:重量%)-(i)(単位:重量%)]が3重量%以上の値となることが一般に好ましい。

【0026】本発明の多層構造重合体粒子における層(III)は、メタクリル酸エステル40重量%~99重量%、及びそれと共重合可能な他の単量体60~1重量%からなる単量体混合物(iii)の共重合によって形成される熱可塑性を有する重合体層である。単量体混合物(iii)におけるメタクリル酸エステルの含有率が40重量%未満であると多層構造重合体粒子の耐候性が不十分となり、99重量%より大きいと耐熱性が不十分となる。

【0027】層(III)を形成するために用いられるメタクリル酸エステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピ

- ル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等が挙げられ、好ましくはメタクリル酸メチルである。層(III)を形成するために用いられる共重合可能な他の単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸アルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-プロモフェニル)マレイミド、N-(クロロフェニル)マレイミド等のマレイミド系単量体；前記例で示した多官能性単量体等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0028】本発明の多層構造重合体粒子においては、その最外層(III)を構成する共重合体の数平均分子量がGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)法での測定に基づいて30,000以下であることが重要である。数平均分子量が30,000を越える場合、多層構造重合体粒子単独、又はそれと合成樹脂との樹脂組成物を成形して得た成形品における弾性回復性が不十分となり、さらに熔融流動性が低下する場合もある。数平均分子量の下限については、必ずしも厳密な制限はないが、生産工程の通過性の点からは、数平均分子量は1,000を下回らないことが好ましい。弾性回復性及び生産工程の通過性の両立の点からは、数平均分子量を3,000~25,000の範囲内とすることが特に好ましい。

【0029】本発明の多層構造重合体粒子において、層(I)及び層(II)がゴム弾性を有する重合体成分から構成され、層(III)が熱可塑性を有する重合体成分から構成されるように、それぞれ上記したような単量

体の種類及び使用割合の範囲内で適宜条件を選択すればよい。ただし、多層構造重合体粒子からなる成形品について透明性が重視される場合には、多層構造重合体粒子中の相互に隣接する重合体層の間〔例えば、多層構造重合体粒子が3層構造である場合、層(I)と層(II)の間、及び層(II)と層(III)の間〕における屈折率の差が小さくなるように、各層を形成させるための単量体の種類及び使用割合を適宜選択することが好ましい。

- 10 【0030】本発明の多層構造重合体粒子においては、ゴム成分層(I)及び(II)の重量の和と熱可塑性樹脂成分層(III)の重量との比は、 $\{(I) + (II)\} / (III)$ において、30/70~90/10の範囲内である。層(I)及び層(II)の重量の和の割合がこの範囲より小さいと多層構造重合体粒子単独又はそれと合成樹脂との樹脂組成物を成形して得られる成形品における弾性回復性及び柔軟性が不十分となり、反対に層(I)及び層(II)の重量の和の割合がこの範囲より大きいと層構造を完全な形態では形成しにくくなり、
- 20 熔融流動性が極端に低下してしまうため成形及び他の合成樹脂との混練が困難となる。本発明の効果をより顕著なものとする目的においては、ゴム成分層(I)及び(II)の重量の和と熱可塑性樹脂成分層(III)の重量との比は、 $\{(I) + (II)\} / (III)$ において、60/40~90/10の範囲内であることが好ましい。また、本発明の多層構造重合体粒子においては、ゴム成分層(I)の重量とゴム成分層(II)の重量との比は、 $(I) / (II)$ において、5/95~95/5の範囲内である。ゴム成分層(I)の重量とゴム成分層(II)の重量との比がこの範囲を外れる場合、
- 30 一般に、優れた弾性回復性を適度な柔軟性及び優れたその他の機械的物性と両立させることが困難となる。

【0031】なお、本発明の多層構造重合体粒子は、最内部のゴム成分層(I)、その隣接部のゴム成分層(II)及び最外部の熱可塑性樹脂成分層(III)の3層を基本構成とするが、層(II)と層(III)との間に1つ以上の任意の重合体層が介在していてもよい。ただし、本発明の効果を特に顕著に発揮させる目的においては、ゴム成分層(I)、ゴム成分層(II)及び熱可塑性樹脂成分層(III)の重量の和が多層構造重合体粒子全体の重量に対して80%以上であることが好ましく、多層構造重合体粒子がゴム成分層(I)、ゴム成分層(II)及び熱可塑性樹脂成分層(III)のみから構成されることがより好ましい。

- 40 【0032】本発明の多層構造重合体粒子の平均粒子径は、150nm以下である。150nmより大きいと弾性回復性が不十分となり、さらには、熔融流動性がよくない場合もある。平均粒子径の下限値については特に限定されるものではないが、多層構造重合体粒子の所定の層構造を形成させやすい観点からは、平均粒子径は30
- 50

nm以上であることが好ましい。

【0033】本発明の多層構造重合体粒子は、多層構造重合体粒子を製造するための公知の製造方法に準じ、ゴム層成分(I)を形成させるための重合反応操作、ゴム層成分(II)を形成させるための重合反応操作及び熱可塑性樹脂成分層(III)を形成させるための重合反応操作を含む、所定の重合体層を形成させるための重合反応操作を所定の順序で行うことにより、中心部から外部に向かって順次層を形成させることによって製造することができる。ただし、その際、以下の点(1)～(7)に留意する必要がある。

【0034】(1)ゴム成分層(I)及び(II)をそれぞれ形成させるための重合反応操作(a)及び(b)において、アクリル酸エステル50～95重量%、該アクリル酸エステルと共重合可能な他の単官能性単量体49.99～0重量%、及び多官能性単量体0.01～10重量%からなる単量体混合物(i)及び(ii)を共重合させること。

【0035】(2)単量体混合物(i)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)が単量体混合物(ii)におけるアクリル酸エステルの含有率(重量%)より低くなるよう設定すること。

【0036】(3)熱可塑性樹脂成分層(III)を形成させるための重合反応操作(c)において、メタクリル酸エステル40～99重量%及び該メタクリル酸エステルと共重合可能な他の単量体60～1重量%からなる単量体混合物(iii)を共重合させること。

【0037】(4)上記重合反応操作(c)において、層(III)を構成する重合体の数平均分子量が30,000以下となるように反応条件を制御すること。

【0038】(5)単量体混合物(i)と単量体混合物(ii)の重量の和と単量体混合物(iii)の重量との比が、 $\{(i) + (ii)\} / (iii)$ において $30/70 \sim 90/10$ の範囲内となるよう設定すること。

【0039】(6)単量体混合物(i)の重量と単量体混合物(ii)の重量との比が、 $(i) / (ii)$ において $5/95 \sim 95/5$ の範囲内となるよう設定すること。

【0040】(7)すべての重合反応操作が終了した時点における多層構造重合体粒子の平均粒子径が150nm以下となるように制御すること。

【0041】上記の重合方法については特に制限はなく、例えば、通常が多層構造重合体粒子を製造するための公知の重合方法に準じて、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、又はこれらの組み合わせを使用することができる。

【0042】例えば、乳化重合法では公知の手段に従い、各層を形成させるための重合を行うことにより、本発明の多層構造重合体粒子を得ることができる。乳化重

合の温度としては、必ずしも限定されないが、一般的な範囲は、0～100℃である。ここで使用する乳化剤としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、及びステアリン酸ナトリウム等の脂肪族アルカリ金属塩；ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；ロジン酸カリウム等のロジン酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアールスルホン酸金属塩；リン酸エステル類等が挙げられ、これらは1種類ないし2種類以上の組み合わせで用いられる。乳化重合で使用する重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が一般的である。ラジカル重合開始剤の具体例としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル等の過酸化物を単独で用いることができる。また、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化物類と、第一鉄塩等の還元剤の組み合わせによるレドックス系開始剤を使用することができる。

【0043】上記のとおり、公知の乳化重合法に従って所定の単量体混合物の所定量を順次重合させることにより、所定の重合体層を、粒子の中心部から外部に向かって段階的に形成させることができるが、最外層(III)を形成させるための単量体混合物(iii)を使用する重合反応操作において、該層(III)を構成する重合体の数平均分子量を30,000以下となるように制御するためには、分子量調節剤を単量体混合物(ii)に対して0.4～10重量%の範囲内となる割合で使用することが好ましい。通常が多層構造重合体粒子を製造する場合、最外部の熱可塑性樹脂成分層を形成させるための重合反応において使用される分子量調節剤の使用量は、一般に単量体に対して0～0.3重量%程度である。このように分子量調節剤の使用量が単量体に対して0.4重量%未満の場合には、形成される重合体の数平均分子量を30,000以下に制御することが一般に難しい。本発明の多層構造重合体粒子を製造する目的においては分子量調節剤の量は上記基準において高々10重量%あれば十分であり、それ以上の量を使用しても、もはやそれ以上の弾性回復性付与効果の向上はなく、寧ろ多層構造重合体粒子における分子量調節剤の残存量が多くなるので望ましくない。

【0044】分子量調節剤の具体例としては、n-オクチルメルカブタン、t-オクチルメルカブタン、n-ドデシルメルカブタン、t-ドデシルメルカブタン、メルカプトエタノール等のメルカブタン類；ターピノーレン、ジペンテン、t-テルピネン及び少量の他の環状テルペン類よりなるテルペン混合物；クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの中でも、n-オクチルメルカブタン等のアルキルメルカブタンが好ましい。

【0045】乳化重合によって得られる多層構造重合体粒子の平均粒子径は乳化剤の添加量等の重合条件によって影響されるので、それらの条件を適宜選択することに

よって、容易に最終的な多層構造重合体粒子の平均粒子径を150nm以下に制御することができる。

【0046】乳化合後、生成した多層構造重合体粒子の重合反応系からの分離取得も、公知の手法に従って行うことができ、例えば、酸析法、塩析法、スプレードライ法、凍結凝固法などを採用することができる。なお、分離取得された多層構造重合体粒子は、熱可塑性樹脂成分からなる最外層において粒子間相互で部分的に融着していても差し支えない。

【0047】本発明の多層構造重合体粒子は、最外層が熱可塑性を有し、かつ熔融流動性に優れるため熱的な成形に付することが可能であり、例えば、180～280℃での押出成形、射出成形、中空成形、カレンダー成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形等の成形法により、粉末状、ペレット状、板状、フィルム又はシート状、パイプ状、中空状、箱状等の任意の形状の成形品に成形することができる。成形品は弾性回復性に優れるため、自動車内装用の軟質部材、包装フィルム、デスクマット等の用途に好適に使用される。

【0048】本発明の多層構造重合体粒子に他の合成樹脂を配合することにより、該合成樹脂の性能を付与することができる。多層構造重合体粒子と他の合成樹脂とからなる樹脂組成物において、本発明の多層構造重合体粒子本来の優れた弾性回復性、適度の柔軟性及び良好な機械的物性を活かしながら、さらに合成樹脂に由来する好ましい性能を発現させる目的からは、多層構造重合体粒子と合成樹脂の重量比を、多層構造重合体粒子/合成樹脂において50/50～95/5の範囲内とすることが望ましい。ただし、多層構造重合体粒子と他の合成樹脂とからなる樹脂組成物に該多層構造重合体粒子由来の性能を少なくとも部分的に発現させれば足りるのであれば、該多層構造重合体粒子の含有率が5重量%以上であり、かつ該合成樹脂の含有率が95重量%以下となる範囲内において両者の混合割合を適宜設定することができる。

【0049】本発明の多層構造重合体粒子と他の合成樹脂とからなる樹脂組成物においては、合成樹脂としては特に制限はなく、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリノルボルネン等のポリオレフィン系樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、ABS、AES、AAS、ACS、MBS等のスチレン系樹脂；ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、他のアクリル系多層構造重合体粒子等のアクリル樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマー等のポリアミド樹脂；ポリカーボネー

ト；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリアセタール；ポリフッ化ビニリデン；ポリウレタン；変性ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；シリコーンゴム変性樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂の具体例としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0050】本発明の多層構造重合体粒子及び合成樹脂からなる樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、公知の添加剤（例えば、ゴム、滑剤、酸化防止剤、可塑剤、光安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤等）、フィラー（ガラス繊維等の繊維補強剤、無機充填剤等）等を含わせてもよい。

【0051】本発明の多層構造重合体粒子及び合成樹脂を含有する樹脂組成物は、合成樹脂が熱可塑性樹脂の場合、例えば、多層構造重合体粒子、合成樹脂、及び所望に応じて使用される他の成分を、熔融混練条件下で十分に混合することにより製造することができる。また、合成樹脂が熱硬化性樹脂の場合、例えば、熱硬化性樹脂の硬化前に必要に応じて溶剤などを用いて、多層構造重合体粒子、熱硬化性樹脂、及び所望に応じて使用される他の成分を混合させ、注型成形することにより樹脂組成物を製造することができる。

【0052】本発明の多層構造重合体粒子と合成樹脂とからなる樹脂組成物の成形・加工方法としては、合成樹脂が熱可塑性樹脂の場合、熱的な成形が可能であり、例えば180～280℃での押出成形、射出成形、中空成形、カレンダー成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形等の成形方法により、粉末状、ペレット状、板状、フィルム状又はシート状、パイプ状、中空状、箱状の任意の成形品に成形することができる。また、合成樹脂が熱硬化性樹脂の場合、室温以下での成形が可能であり、押出成形、射出成形、中空成形、カレンダー成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形等の成形方法により、粉末状、ペレット状、板状、フィルム状又はシート状、パイプ状、中空状、箱状の任意の成形品に成形することができる。

【0053】本発明の多層構造重合体粒子及び合成樹脂とからなる樹脂組成物からなる成形品は、該合成樹脂の特性と該多層構造重合体粒子に由来する適度な柔軟性、弾性回復性等の特性が発揮されるため、特に屋内用のドアパッキンや階段の手すりを覆うクッションなどの用途に好適に使用される。

【0054】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例の中の各測定値は以下の評価法に従った。

【0055】多層構造重合体粒子の平均粒子径は、重合完了後のラテックスから採取した試料を用いて、レーザー粒径解析装置PAR-111（大塚電子製）を用いて動的散乱法により測定し、キュムラント法により解析し

求めた。

【0056】引張破断強度、引張破断伸び、100%伸長時の応力(100%モジュラス)及び引張永久伸びは、オートグラフAG-2000B(島津製作所製)を用いて、JIS K 6301に準じて測定した。

【0057】圧縮永久歪は、定歪圧縮成形機(東洋精機製作所製)を用い、JIS K 6301に準じて測定した。

【0058】硬度は、A型硬度計(オスカー製)を用いて、JIS K 6301に準じて測定した。

【0059】最外層を構成する重合体成分の数平均分子量は、多層構造重合体粒子の試料を室温下にトルエン中で十分に攪拌した後、遠心分離して得られた溶液を用いてGPC法により測定した。

【0060】実施例1(多層構造重合体粒子の製造例)窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管及び滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水200重量部、乳化剤としてのネオペレックスF-25(花王製)0.6重量部、及び炭酸ナトリウム0.1重量部を加え、80℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、ペルオキシ二硫酸カリウム0.05重量部を加えた後、アクリル酸n-ブチル30重量部、メタクリル酸メチル13.5重量部、スチレン6.5重量部、メタクリル酸アリル0.2重量部、及び乳化剤としてのアデカコールCS-141E(旭電化製)0.25重量部を滴下ロートより1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.025重量部を加えた後、アクリル酸n-ブチル20重量部、メタクリル酸メチル0.5重量部、スチレン4.5重量部、メタクリル酸アリル0.1重量部、及び乳化剤としてのアデカコールCS-141E(旭電化製)0.125重量部を滴下ロートより30分間かけて滴下した。滴下終了後さらに1時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。さらに、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.025重量部を加えた後、メタクリル酸メチル23.75重量部、アクリル酸メチル1.25重量部、n-オクチルメルカプタン0.25重量部、及び乳化剤としてのアデカコールCS-141E(旭電化製)0.125重量部を滴下ロートより30分間かけて滴下した。滴下終了後さらに1時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認し、重合を終了した。得られたラテックスにおける多層構造重合体粒子の平均粒子径は104nmであった。このラテックスを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、40℃の熱水で3回洗浄した。60℃で2日間減圧乾燥して、凝集粉末状の3層型多層構造重合体粒子【A-1】を得た。得られた粉末状のA-1が

ら、圧縮成形機を用いて、230℃にてシートを作製し、各種測定を行った。得られた結果を表1に示す。

【0061】実施例2(多層構造重合体粒子の製造例)n-オクチルメルカプタンの添加量を0.25重量部から0.125重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、重合反応、凝集、及び乾燥の各操作を行うことによって、凝集粉末状の3層型多層構造重合体粒子【A-2】を得た。なお、第3段階の重合後に得られたラテックスにおける多層構造重合体粒子の平均粒子径は95nmであった。得られた粉末状のA-2から、圧縮成形機を用いて、230℃にてシートを作製し、各種測定を行った。得られた結果を表1に示す。

【0062】実施例3(多層構造重合体粒子の製造例)窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管及び滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水200重量部、乳化剤としてのネオペレックスF-25(花王製)0.6重量部、及び炭酸ナトリウム0.1重量部を加え、80℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、ペルオキシ二硫酸カリウム0.047重量部を加えた後、アクリル酸n-ブチル28.2重量部、メタクリル酸メチル12.69重量部、スチレン6.11重量部、メタクリル酸アリル0.188重量部、及び乳化剤としてのアデカコールCS-141E(旭電化製)0.235重量部を滴下ロートより57分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.023重量部を加えた後、アクリル酸n-ブチル18.4重量部、メタクリル酸メチル0.46重量部、スチレン4.14重量部、メタクリル酸アリル0.092重量部、及び乳化剤としてのアデカコールCS-141E(旭電化製)0.115重量部を滴下ロートより28分間かけて滴下した。滴下終了後さらに1時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。さらに、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.03重量部を加えた後、メタクリル酸メチル28.5重量部、アクリル酸メチル1.5重量部、n-オクチルメルカプタン0.3重量部、及び乳化剤としてのアデカコールCS-141E(旭電化製)0.15重量部を滴下ロートより36分間かけて滴下した。滴下終了後さらに1時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認し、重合を終了した。得られたラテックスにおける多層構造重合体粒子の平均粒子径は100nmであった。このラテックスを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、40℃の熱水で3回洗浄した。60℃で2日間減圧乾燥して、凝集粉末状の3層型多層構造重合体粒子【A-3】を得た。得られた粉末状のA-3から、圧縮成形機を用いて、230℃にてシートを作製し、各種測定を行った。得られた結

果を表 1 に示す。

【0063】実施例 4 (多層構造重合体粒子と合成樹脂との樹脂組成物の製造例)

実施例 1 で得られた多層構造重合体粒子〔A-1〕90 重量部及びアクリル樹脂(クラレ製パラペット G)10 重量部をタンブラーに入れて混合した。その後、45mmφ、押出機温度 230℃の 2 軸押出機に連続フィードして多層構造重合体粒子〔A-1〕とアクリル樹脂が均一に混合された樹脂組成物〔B-1〕のペレットを作製した。得られたペレット状の B-1 から、圧縮成形機を用いて、230℃にてシートを作製し、各種測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0064】比較例 1

窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管及び滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水 200 重量部、乳化剤としてのネオペレックス F-25 (花王製) 0.6 重量部、及び炭酸ナトリウム 0.1 重量部を加え、80℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、ペルオキシ二硫酸カリウム 0.05 重量部を加えた後、アクリル酸 n-ブチル 33.5 重量部、メタクリル酸メチル 9.5 重量部、スチレン 7 重量部、メタクリル酸アリル 0.2 重量部、及び乳化剤としてのアデカコール CS-141E (旭電化製) 0.25 重量部を滴下ロートより 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム 0.025 重量部を加えた後、アクリル酸 n-ブチル 16.75 重量部、メタクリル酸メチル 4.75 重量部、スチレン 3.5 重量部、メタクリル酸アリル 0.1 重量部、及び乳化剤としてのアデカコール CS-141E (旭電化製) 0.125 重量部を滴下ロートより 30 分間かけて滴下した。滴下終了後さらに 1 時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。さらに、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム 0.025 重量部を加えた後、メタクリル酸メチル 23.75 重量部、アクリル酸メチル 1.25 重量部、n-オクチルメルカプタン 0.25 重量部、及び乳化剤としてのアデカコール CS-141E (旭電化製) 0.125 重量部を滴下ロートより 30 分間かけて滴下した。滴下終了後さらに 1 時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認し、重合を終了した。得られたラテックスにおける多層構造重合体粒子の平均粒子径は 97nm であった。このラテックスを -20℃に 24 時間冷却して凝集させた後、凝集

物を取り出し、40℃の熱水で 3 回洗浄した。60℃で 2 日間減圧乾燥して、凝集粉末状の 2 層型多層構造重合体粒子〔C-1〕を得た。得られた粉末状の C-1 から、圧縮成形機を用いて、230℃にてシートを作製し、各種測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0065】比較例 2

窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管及び滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水 200 重量部、乳化剤としてのネオペレックス F-25 (花王製) 0.6 重量部、及び炭酸ナトリウム 0.1 重量部を加え、80℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、ペルオキシ二硫酸カリウム 0.025 重量部を加えた後、アクリル酸 n-ブチル 20 重量部、メタクリル酸メチル 0.5 重量部、スチレン 4.5 重量部、メタクリル酸アリル 0.1 重量部、及び乳化剤としてのアデカコール CS-141E (旭電化製) 0.125 重量部を滴下ロートより 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム 0.05 重量部を加えた後、アクリル酸 n-ブチル 30 重量部、メタクリル酸メチル 13.5 重量部、スチレン 6.5 重量部、メタクリル酸アリル 0.2 重量部、及び乳化剤としてのアデカコール CS-141E (旭電化製) 0.25 重量部を滴下ロートより 1 時間かけて滴下した。滴下終了後さらに 1 時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。さらに、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム 0.025 重量部を加えた後、メタクリル酸メチル 23.75 重量部、アクリル酸メチル 1.25 重量部、n-オクチルメルカプタン 0.25 重量部、及び乳化剤としてのアデカコール CS-141E (旭電化製) 0.125 重量部を滴下ロートより 30 分間かけて滴下した。滴下終了後さらに 1 時間反応を続け、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認し、重合を終了した。得られたラテックスにおける多層構造重合体粒子の平均粒子径は 106nm であった。このラテックスを -20℃に 24 時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、40℃の熱水で 3 回洗浄した。60℃で 2 日間減圧乾燥して、凝集粉末状の 3 層型多層構造重合体粒子〔C-2〕を得た。得られた粉末状の C-2 から、圧縮成形機を用いて、230℃にてシートを作製し、各種測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

	多層構造重合体粒子 又は 樹脂組成物			物 性 測 定 結 果				
	種類	最外層 の数平均 分子量	平均 粒子径 (nm)	引張永 久伸び (%)	硬度 (JIS A)	引張 破断 強度 (MPa)	100% モジュ ラス (MPa)	引張 破断 伸び (%)
実施例 1	[A-1]	13000	100	12	70	10	5	200
実施例 2	[A-2]	23000	95	20	76	15	10	230
実施例 3	[A-3]	14000	100	22	84	12	6	230
実施例 4	[B-1]	—	—	15	80	13	8	190
比較例 1	[C-1]	18000	97	12	64	5	2	220
比較例 2	[C-2]	17000	106	14	92	8	5	230

【0067】上記表1から、実施例1～3で得られた本発明に従う多層構造重合体粒子は、例えば25%程度以下の低い引張永久伸びで代表されるように優れた弾性回復性を有するのみならず、例えば約70～90の範囲内の適度の硬度（JIS A）で代表されるように良好な柔軟性を有し、さらには、例えば約10MPa以上の高い引張破断強度、約5MPa以上の高い100%モジュラス及び約200%以上の引張破断伸びで代表されるように優れた機械的物性を有することが分かる。また、実施例4において本発明に従う多層構造重合体粒子を合成樹脂に配合して得られた樹脂組成物においても、優れた弾性回復性、良好な柔軟性及び良好な他の機械的物性をバランスよく兼ね備えていることが分かる。これに対して、ゴム成分層を1つしか有しない2層構造である点において本発明とは相違する比較例1の多層構造重合体粒子、及び最内部のゴム成分層を形成させるための単量体混合物におけるアクリル酸エステル含有率がその隣接部

のゴム成分層におけるアクリル酸エステル含有率より低くはない点において本発明とは相違する比較例2の多層構造重合体粒子においては、最外部の熱可塑性樹脂層を構成する重合体の数平均分子量が30,000以下であることに由来して弾性回復性は良好であるものの、実施例の多層構造重合体粒子に比べて、柔軟性に劣り（硬すぎるか又は柔らかすぎる）、また機械的物性においても劣ることが分かる。

【0068】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、弾性回復性に優れるのみならず、適度な柔軟性及び優れた機械的物性を有する多層構造重合体粒子が提供される。該多層構造重合体粒子は、容易に成形でき、得られる成形品は上記の優れた性能を発揮することから、成形用材料として有用である。また、該多層構造重合体粒子を合成樹脂と組み合わせることで、成形用材料として有用な樹脂組成物を得ることが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 寺田 和俊
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内
(72)発明者 成瀬 達也
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内
(72)発明者 干場 孝男
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

Fターム(参考) 4F071 AA01 AA33 AA75 AD02 AF13
AF20 AF26 AH19 BA01 BB06
BC01
4J002 AA00X BB03X BB12X BB17X
BB23X BC03X BC07X BG04W
BG06X BN06X BN07X BN15X
BN211 CF06X CF07X GG00
4J026 AA17 AA45 AA46 AC19 BA27
BA28 BB03 BB04 BB08 DA04
DB04 DB13 FA07